

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>5</sup> : <b>C11D 1/825, 1/722</b>		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 92/14808</b> (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. September 1992 (03.09.92)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/00289 (22) Internationales Anmeldedatum: 11. Februar 1992 (11.02.92) (30) Prioritätsdaten: P 41 05 602.7          22. Februar 1991 (22.02.91)          DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Carl-Bosch- Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : STOECKIGT, Dieter [DE/DE]; Königstrasse 4, D-6700 Ludwigshafen (DE). BAUR, Richard [DE/DE]; Nelkenstrasse 1, D-6704 Mutterstadt (DE). TRAPP, Horst [DE/DE]; Johann-Se- bastian-Bach-Strasse 10a, D-6831 Plankstadt (DE). PER- NER, Johannes [DE/DE]; Ginsterweg 4, D-6730 Neu- stadt (DE).		(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELL- SCHAFT; Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigsha- fen (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (euro- päisches Patent), CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (eu- ropäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), MC (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (eu- ropäisches Patent), US. Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(54) Title: MIXTURE OF AT LEAST TWO ALKOXYLATED ALCOHOLS AND ITS USE AS ANTIFOAM TENSIDE AD- DITIVE IN CLEANING PRODUCTS FOR MECHANICAL WASHING PROCESSES (54) Bezeichnung: MISCHUNG AUS MINDESTENS ZWEI ALKOXYLIERTEN ALKOHOLEN ALS SCHAUMDAMP- FENDER TENSIDZUSATZ IN REINIGUNGSMITTELN <div style="text-align: center; margin: 20px 0;"> <math display="block">R-O-(C_2H_4O)_x-(C_3H_6O)_y-H \quad (I)</math> </div>			
(57) Abstract <p>A mixture is disclosed of at least two alkoxyated alcohols and having the formula (I), in which x is a number between 1 and 12 and y is a number between 1 and 15. One alkoxyated alcohol has as residue R a straight-chain or branched-chain C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-alkyl group and the other alkoxyated alcohol has as residue R a straight-chain or branched-chain C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl group, but the average number of C atoms in the residues R must differ by at least 0.5, whereas the ratio between both alkoxyated alcohols is comprised between 10 : 90 and 90 : 10. This mixture is suitable as an antifoam tenside additive in cleaning products for machine washing processes.</p>			
(57) Zusammenfassung <p>Mischung aus mindestens zwei alkoxylierten Alkoholen (I): R-O-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>x</sub>-(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>y</sub>-H bei denen x eine Zahl zwischen 1 und 12 bezeichnet und y eine Zahl zwischen 1 und 15 bedeutet, wobei ein alkoxylierter Alkohol eine geradkettige oder verzweigte C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylgruppe als Rest R und ein anderer eine geradkettige oder verzweigte C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylgruppe als Rest R trägt, die beiden Reste R sich aber in der durchschnittlichen Anzahl der C-Atome um mindestens 0,5 unterscheiden müssen, und wobei beide alkoxylierte Alkohole im Verhältnis von 10 : 90 bis 90 : 10 vorliegen. Diese Mischung eignet sich als schaumdämpfender Tensidzusatz in Reinigungsmitteln für maschinell ablaufende Reinigungsprozesse.</p>			

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

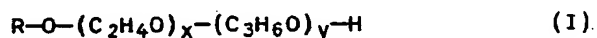
Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolei
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SU	Soviet Union
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
DE	Deutschland	MC	Monaco	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

MISCHUNG AUS MINDESTENS ZWEI ALKOXYLIERTEN ALKOHOLEN ALS SCHAUMDAMPFENDER TENSIDZUSATZ IN REINIGUNGSMITTELN.

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Mischung aus mindestens zwei alkoxylierten Alkoholen der allgemeinen Formel I



10 in der

x eine Zahl zwischen 1 und 12 bezeichnet und  
y eine Zahl zwischen 1 bis 15 bedeutet,

- 15 wobei ein alkoxylierter Alkohol eine geradkettige oder verzweigte C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylgruppe als Rest R und ein anderer eine geradkettige oder verzweigte C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylgruppe als Rest R trägt, die beiden Reste R sich aber in der durchschnittlichen Anzahl der C-Atome um mindestens 0,5 unterscheiden müssen, und wobei beide alkoxylierten Alkohole im Verhältnis von 10 : 90 bis 90 : 10 vorliegen.

- 20 Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung dieser Mischung als schaumdämpfender Tensidzusatz in Reinigungsmitteln für maschinell ablaufende Reinigungsprozesse. Weiterhin betrifft die  
25 Erfindung derartige Mischungen aus alkoxylierten Alkoholen I enthaltende Reinigungsmittel.

- Nach den Erfahrungen der Praxis müssen bei maschinell ablaufenden Reinigungsprozessen, beispielsweise bei der maschinellen  
30 Geschirreinigung, im allgemeinen zwei aufeinanderfolgende, meist durch einen Zwischenspülgang mit Wasser getrennte Spülgänge mit verschiedenartigen Reinigungsmitteln angewendet werden. In der eigentlichen Reinigungsflotte kommen alkalisch reagierende Mittel zur Ablösung und Emulgierung von beispielsweise Speiseresten zum  
35 Einsatz. In der Nach- oder Klarspülflotte werden dagegen spezielle Klarspülmittel zur Erzielung einer klaren, fleck- und schleierfreien Oberfläche, z.B. auf Geschirr, verwendet. Diese Mittel müssen eine gute Netz Wirkung haben, damit das Spülwasser filmartig von der Oberfläche abläuft und keine sichtbaren Rück-

stände hinterläßt, und gut in Wasser dispergierbar sein. Wegen der starken Flottenbewegung in den hierbei verwendeten Reinigungs- und Spülmaschinen müssen Klarspülmittel zusätzlich ausreichend schaumarm sein.

5

Solche Mittel sind in großer Zahl bekannt; es seien beispielsweise Netzmittel wie Ethylen- und/oder Propylenoxidaddukte an Alkohole, Phenole oder Amine erwähnt.

- 10 So betrifft die EP-A 034 275 (1) die Verwendung von nicht-ionischen Tensiden, die durch Umsetzung mindestens eines 4- bis 14-fach ethoxylierten C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-Alkanols mit 1,2-Butylenoxid im Mol-verhältnis 1 : 1,6 bis 1 : 2,4 erhalten worden sind, in biologisch abbaubaren und schwach schäumenden Reinigungs- und
- 15 Spülmitteln.

Die EP-A 161 537 (2) betrifft die Verwendung von mit Methyl-, Ethyl- oder Allylresten endgruppenverschlossenen nichtionischen Tensiden, die durch stufenweise Alkoxylierung von

20 C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Alkanolen mit mindestens zwei verschiedenen Alkylenoxiden erhalten werden können, als schaumarme, schaumdämpfende und biologisch abbaubare Tenside in industriellen Reinigungsprozessen.

- 25 Die EP-B 019 173 (3) betrifft die Verwendung von zuerst mit Propylenoxid und dann mit Ethylenoxid umgesetzten C<sub>9</sub>-C<sub>18</sub>-Alkanolen als schaumarme und biologisch abbaubare Tensid-zusätze in Geschirrspülmitteln für Geschirrspülmaschinen.

- 30 Tenside der genannten Art und auch Mischungen hieraus erweisen sich bei Verwendung in Reinigungsmitteln für maschinell ablaufende Reinigungsprozesse allerdings noch als verbesserungsbedürftig. Insbesondere das Schaumdämpfungsverhalten und die Dispergierbarkeit in Wasser sind noch nicht optimal.

35

Somit lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, den geschilderten Mängeln des Standes der Technik abzuhelpfen.

40

Demgemäß wurde die eingangs definierte Mischung aus mindestens zwei alkoxylierten Alkoholen I und ihre Verwendung als schaumdämpfender Tensidzusatz in Reinigungsmitteln für maschinell ablaufende Reinigungsprozesse gefunden.

5

Als geradkettige oder verzweigte C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>- bzw. C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylreste für R seien beispielsweise genannt: n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, iso-Nonyl, n-Decyl, iso-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, iso-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl, n-Octadecyl und n-Eicosyl. Die Reste R sind vorzugsweise geradkettig oder nur in geringem Umfang verzweigt, d.h. sie enthalten maximal 3 Methyl- oder Ethylseitenketten.

15

Je nach der Herkunft des bei der Synthese der Verbindungen I eingesetzten Alkanols handelt es sich bei R um Reste von natürlich vorkommenden Fettalkoholen oder vorzugsweise von synthetisch hergestellten Oxo- oder Ziegler-Alkoholen. Beispiele für gut einsetzbare nach der Oxosynthese hergestellte Alkohole sind C<sub>9</sub>/C<sub>11</sub>-, C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub>-, C<sub>13</sub>/C<sub>15</sub>- und C<sub>16</sub>/C<sub>18</sub>-Alkanolgemische. Beispiele für gut einsetzbare nach der Ziegler-Synthese hergestellte Alkohole sind C<sub>8</sub>/C<sub>10</sub>-, C<sub>10</sub>/C<sub>12</sub>-, C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub>-, C<sub>12</sub>/C<sub>16</sub>- und C<sub>16</sub>/C<sub>20</sub>-Alkanolgemische.

20

Da die bei der Synthese der Verbindungen I eingesetzten Alkanole in der Regel statistische Homologen- und auch Isomereengemische darstellen, ist es zweckmäßig, von einer durchschnittlichen Anzahl der C-Atome zu sprechen. Dieser Durchschnittswert stellt üblicherweise das Häufigkeitsmaximum dar.

25

Die alkoxylierten Alkohole I werden zweckmäßigerweise durch Ethoxylierung und anschließende Propoxylierung der genannten Alkanole in an sich bekannter Weise hergestellt. Diese Verfahren sind dem Fachmann bekannt und bedürfen keiner weiteren Erläuterung.

30

Der Ethoxylierungsgrad x liegt bei 1 bis 12, vorzugsweise 2 bis 5, insbesondere 3 bis 4; der Propoxylierungsgrad beträgt 1 bis 15, vorzugsweise 2 bis 6, insbesondere 4 bis 6. Die Alkoxylierungsgrade x und y stellen in der Regel ebenfalls Durchschnittswerte dar.

35

40

Man verwendet eine Mischung aus mindestens zwei, vorzugsweise zwei oder drei, insbesondere zwei alkoxylierten Alkoholen I, wobei zwei Reste R sich in der durchschnittlichen Anzahl der C-Atome um mindestens 0,5 unterscheiden müssen, und wobei die  
5 entsprechenden zwei alkoxylierten Alkohole im Verhältnis von 10:90 bis 90:10, vorzugsweise 25:75 bis 75:25, vorliegen. Besonders günstig ist ein Unterschied in der durchschnittlichen Anzahl der C-Atome der beiden Reste R von mindestens 1, insbesondere ein Unterschied von 1 bis 2.

10

Maschinell ablaufende Reinigungsprozesse finden sich hauptsächlich in der Metallindustrie, in der Lebensmittelindustrie, z.B. der Getränke-, Konserven-, Zuckerindustrie oder milch-,  
15 fleisch- und fettverarbeitenden Industrie, im Gaststättengewerbe und auch im Haushalt. So müssen häufig von Metallgegenständen nach ihrer Herstellung oder Verarbeitung Verunreinigungen und Rückstände, die von beispielsweise Zieh- und Walzfetten oder organischen Korrosionsschutzmitteln herrühren, entfernt werden. Alle Oberflächen von Behältnissen und Arbeitsgeräten, die bei der  
20 Herstellung und Weiterverarbeitung sowie beim Transport mit einem Lebensmittel in Berührung kommen, müssen in bestimmten Zeitabständen von Lebensmittelmrückständen und sonstigen Verschmutzungen gereinigt werden. Ein typisches Beispiel für einen industriell durchgeführten maschinellen Reinigungsprozeß aus der Getränke-  
25 industrie ist die Wäsche von gebrauchten Flaschen, die beispielsweise Bier, Milch, Erfrischungsgetränke oder Mineralwasser enthielten.

Von besonderer Bedeutung ist die erfindungsgemäße Verwendung der  
30 bezeichneten Mischung aus alkoxylierten Alkoholen I bei der maschinellen Geschirreinigung im Haushalt, in Gaststättenbetrieben und in der Industrie. Hierbei werden die genannten Mischungen mit hervorragender Wirkung insbesondere als schaumdämpfende Tensidzusätze in Klarspülmitteln für die maschinelle  
35 Geschirreinigung eingesetzt.

Nähere Angaben zur Technologie der maschinellen Geschirreinigung und zur Zusammensetzung von hierbei verwendeten Reinigungs- und  
40 Klarspülmitteln finden sich beispielsweise in Tenside Detergents Bd. 19 (1982), S. 123-126, (4), oder in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 20 (1981), S. 149-150, (5).

Demnach enthält ein hierbei gebräuchliches Klarspülmittel nicht-ionische Tenside, Hydrotrope (Solubilisatoren) wie Isopropanol, Ethanol und/oder Cumolsulfonat, Wasser und gegebenenfalls organische oder anorganische Säuren und Hilfsstoffe wie Farbstoffe und Konservierungsmittel.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von Reinigungsmitteln für maschinell ablaufende Reinigungsprozesse, insbesondere von Klarspülmitteln für die maschinelle Geschirreinigung, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man diesen Mitteln als schaumdämpfenden Tensidzusatz eine Mischung aus mindestens zwei alkoxylierten Alkoholen I zugibt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind weiterhin Reinigungsmittel für maschinell ablaufende Reinigungsprozesse, die eine Mischung aus mindestens zwei alkoxylierten Alkoholen I als schaumdämpfenden Tensidzusatz in einer Menge von 0,1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Formulierung, enthalten.

Weiterhin sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung Klarspülmittel für die maschinelle Geschirreinigung, die eine Mischung aus mindestens zwei alkoxylierten Alkoholen I als schaumdämpfenden Tensidzusatz in einer Menge von 0,5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Formulierung, enthalten.

Mit der erfindungsgemäßen Mischung aus mindestens zwei alkoxylierten Alkoholen I erreicht man ein Optimum der gewünschten Eigenschaften bei der Reinigung der genannten harten Oberflächen, also beispielsweise von Metall oder Geschirr, nämlich gute Netz- wirkung, streifenfreien Ablauf vom Spülgut, schaumdämpfende Wirkung bzw. Schaumarmut und gute Dispergierbarkeit in Wasser. Weiterhin ist von Vorteil, daß die bezeichnete Mischung der Verbindungen I biologisch gut abbaubar sind.

## Beispiele

### Beispiel 1

Herstellung einer Mischung aus alkoxylierten Oxoalkoholen

5

In einem Autoklaven wurden 100 g eines C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub>-Oxoalkohols mit einer durchschnittlichen Anzahl der C-Atome von 13 (entsprechend 0,5 mol) und 107 g eines C<sub>13</sub>/C<sub>15</sub>-Oxoalkohols mit einer durchschnittlichen Anzahl der C-Atome von 14 (entsprechend 0,5 mol) zusammen mit 0,2 g Kalilumhydroxid als Alkoxylierungskatalysator vorgelegt. Bei 110 bis 120°C wurden kontinuierlich 154 g Ethylenoxid (entsprechend 3,5 mol) eingegast. Zur Vervollständigung der Umsetzung wurde 1 Stunde bei derselben Temperatur nachgerührt. Dann wurden bei 130 bis 140°C kontinuierlich 319 g Propylenoxid (entsprechend 5,5 mol) zugegeben. Anschließend ließ man 2 Stunden bei dieser Temperatur nachreagieren.

Es resultierten 680 g einer Mischung der alkoxylierten Oxoalkohole mit einer OH-Zahl von 83 und einem Trübungspunkt von 32°C, gemessen in Butyldiglykol gemäß DIN 53 917.

20

### Anwendungstechnische Eigenschaften

Zur Messung der anwendungstechnischen Eigenschaften wurden Klarspülmittelformulierungen für die maschinelle Geschirreinigung im Haushalt hergestellt. Die nachfolgende Tabelle zeigt die Zusammensetzungen dieser Formulierungen.

25

Zur Charakterisierung der Formulierungen wurden der Trübungspunkt der Formulierungen, das Schaumdämpfungsverhalten in der Geschirrspülmaschine und die Dispergierbarkeit in heißem Wasser bestimmt.

30

Der Trübungspunkt wurde gemäß DIN 53 917 bestimmt. Aus Praxisuntersuchungen weiß man, daß fallende Trübungspunkte, gleichbedeutend mit einer Zunahme der Hydrophobie, Verbesserungen im Schaumverhalten zur Folge haben, andererseits aber die Dispergierfähigkeit absenken, was zu einer ungleichmäßigen Verteilung des Klarspülers in der Spülflotte und damit zu einer Verschlechterung des Ablaufverhaltens (Flecken-, Streifen- und Schlierenbildung) führt. Bei Trübungspunkten < 40°C wird außerdem Instabilität, d.h. Phasentrennung, der Klarspülerformulierung beobachtet.

35

40



Das Schaumdämpfungsverhalten wird in der Geschirrspülmaschine durch den sogenannten "Ei-Test" geprüft. Hierbei wird durch magnetische Induktionsmessung in einem handelsüblichen Haushalts-Geschirrspülautomaten mit Hilfe eines Zählwerks die Zahl der Umdrehungen eines Sprüharms bestimmt. Durch Schaumbildung, die besonders bei Anwesenheit von Proteinen (Eiweiß) auftritt, wird die Umdrehungszahl des Sprüharms vermindert. Die Umdrehungszahl stellt somit wegen der verringerten Rückstoßkraft ein Maß für die Tauglichkeit von Tensiden in Reinigungsgeräten mit hoher Mechanik dar. Die Testzeit beträgt 12 Minuten, wobei die durchschnittliche Umdrehungszahl pro Minute aus der Gesamtumdrehungszahl berechnet wird. Der Waschvorgang wird bei Raumtemperatur begonnen, nach etwa 10 Minuten beträgt die Temperatur des Spülwassers 60°C.

Zur Beurteilung der Dispergierbarkeit wird die Klarspülformulierung mittels einer Membranpumpe in ein Glasrohr, durch das 90°C heißes Leitungswasser strömt, eingedüst. Am Ende des Glasrohres wird die so erzeugte Dispersion durch eine zweite Düse in ein Becherglas gesprüht. Bei einer Laufzeit von ca. 3,5 Min. werden ca. 30 ml Klarspülformulierung in einen Wasserstrom von 2 Liter Wasser von 90°C eindosiert. Die Dispersion wird im Glasrohr und im Becherglas visuell beurteilt und benotet, wobei folgendes Benotungsschema zugrunde liegt:

Note 1: keine Dispersion, Produkt schwimmt auf (große Tropfen > 5 mm)

Note 2: beginnende Dispergierung im Glasrohr, im Becherglas kleinere Tropfen (2 bis 3 mm)

Note 3: mäßige Dispergierung im Glasrohr, im Becherglas mäßig dispergiert (feine Tröpfchen von ca. 1 mm)

Note 4: gute Dispergierung im Rohr, im Becherglas feine Dispersion (Tröpfchen < 0,5 mm)

Note 5: sehr feinteilige Dispersion im Glasrohr und im Becherglas.

Die Ergebnisse der Messungen sind in der nachfolgenden Tabelle wiedergegeben.

## Tabelle

Zusammensetzung, Trübungspunkt, Geschlirrspülmaschinen-Umdrehungszahl und Dispergierbarkeit von Klarspülformulierungen

Zusammensetzung der Formulierung [Gew.-%]	Beispiel Nr.						
	2	3	4	5	6	7	
Tensid A	10	10	15	10	15	15	
Tensid B	10		5				
Tensid C		10				5	
Mischung gemäß Beispiel 1				10	5		
Ethanol	2	2	2	2	2	2	
Cumolsulfonat	3	3	3	3	3	3	
Wasser	75	75	75	75	75	75	
Trübungspunkt [°C]	45	43,5	50	36	47	44	
Geschlirrspülmaschinen-Umdrehungszahl [U/min]	112	114	108	118	115	110	
Dispergierbarkeit [Note]	4-5	2	4-5	4-5	4-5	2	

## Mittel des Standes der Technik:

Tensid A: C<sub>13</sub>/C<sub>15</sub>-Oxoalkohol + 11 mol Ethylenoxid + 2 mol Butylenoxid gemäß (1)

Tensid B: C<sub>9</sub>/C<sub>11</sub>-Oxoalkohol + 7 mol Ethylenoxid + 1 mol Butylenoxid + Methyl-Endgruppenverschluß gemäß (2)

Tensid C: C<sub>13</sub>/C<sub>15</sub>-Oxoalkohol + 4 mol Propylenoxid + 2 mol Ethylenoxid gemäß (3)

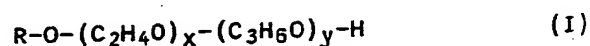
Den obigen Beispielen ist zu entnehmen, daß bei Einsatz der erfindungsgemäß zu verwendenden Tensidzusätze (Beispiele 5 und 6) Klarspülformulierungen erhalten werden, die ein ausgezeichnetes Schaumdämpfungsverhalten mit einer ausgezeichneten Dispergierbarkeit verbinden, trotz eines manchmal sehr tiefen Trübungspunktes (Beispiel 5). Häufig führt die Absenkung des Trübungspunktes durch Zusatz eines hydrophoben Tensids zwar zu einer Verbesserung der Schaumdämpfung, gleichzeitig aber zum Verlust der dispergierenden Eigenschaften. Durch Zusatz von Solubilisatoren wird üblicherweise der Trübungspunkt wieder angehoben und damit die Dispergierfähigkeit verbessert. Beispiel 5 zeigt, daß durch Zusatz der bezeichneten Mischungen aus Verbindungen I auf Solubilisatoren zur Anhebung des Trübungspunktes ganz oder zumindest teilweise verzichtet werden kann.

Die Vergleichsbeispiele 2, 3, 4 und 7 zeigen, wie durch Zusatz bzw. Mischung bekannter Mittel des Standes der Technik die Schaumdämpfung zwar etwas verbessert, die Dispergierfähigkeit aber durch Absenkung des Trübungspunktes verschlechtert wird.

## Patentansprüche

1. Mischung aus mindestens zwei alkoxylierten Alkoholen der allgemeinen Formel I

5



in der

10

x eine Zahl zwischen 1 und 12 bezeichnet und  
y eine Zahl zwischen 1 und 15 bedeutet,

15

wobei ein alkoxylierter Alkohol eine geradkettige oder verzweigte C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylgruppe als Rest R und ein anderer eine geradkettige oder verzweigte C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylgruppe als Rest R trägt, die beiden Reste R sich aber in der durchschnittlichen Anzahl der C-Atome um mindestens 0,5 unterscheiden müssen, und wobei beide alkoxylierte Alkohole im Verhältnis von 10 : 90 bis 90 : 10 vorliegen.

20

2. Mischung aus mindestens zwei alkoxylierten Alkoholen I nach Anspruch 1, bei denen jeweils

25

x eine Zahl zwischen 2 und 5 bezeichnet und  
y eine Zahl zwischen 2 und 6 bedeutet.

30

3. Verwendung einer Mischung aus mindestens zwei alkoxylierten Alkoholen I gemäß Anspruch 1 oder 2 als schaumdämpfender Tensidzusatz in Reinigungsmitteln für maschinell ablaufende Reinigungsprozesse.

35

4. Verwendung einer Mischung aus mindestens zwei alkoxylierten Alkoholen I gemäß Anspruch 1 oder 2 als schaumdämpfender Tensidzusatz für Klarspülmittel für die maschinelle Geschirreinigung.

40

5. Verfahren zur Herstellung von Reinigungsmitteln für maschinell ablaufende Reinigungsprozesse, dadurch gekennzeichnet, daß man diesen Mitteln als schaumdämpfenden Tensidzusatz eine Mischung aus mindestens zwei alkoxylierten Alkoholen I gemäß Anspruch 1 oder 2 zugibt.

6. Verfahren zur Herstellung von Klarspülmitteln für die maschinelle Geschirreinigung, dadurch gekennzeichnet, daß man diesen Mitteln als schaumdämpfenden Tensidzusatz eine Mischung aus mindestens zwei alkoxylierten Alkoholen I gemäß Anspruch 1 oder 2 zugibt.
7. Reinigungsmittel für maschinell ablaufende Reinigungsprozesse, enthaltend eine Mischung aus mindestens zwei alkoxylierten Alkoholen I gemäß Anspruch 1 oder 2 als schaumdämpfenden Tensidzusatz in einer Menge von 0,1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Formulierung.
8. Klarspülmittel für die maschinelle Geschirreinigung, enthaltend eine Mischung aus mindestens zwei alkoxylierten Alkoholen I gemäß Anspruch 1 oder 2 als schaumdämpfenden Tensidzusatz in einer Menge von 0,5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Formulierung.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 92/00289

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (If several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.C1.5	C11D1/825;	C11D1/722
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum Documentation Searched *		
Classification System	Classification Symbols	
Int.C1.5	C11D	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the extent that such Documents are Included in the Fields Searched *		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT *</b>		
Category *	Citation of Document, ** with indication, where appropriate, of the relevant passages **	Relevant to Claim No. **
Y	EP, A, 0 254 208 (HENKEL) 27 January 1988 see claims.	1-8
Y	EP, A, 0 018 482 (HULS AG) 12 November 1980 see claims 1, 10	1-8
Y	EP, A, 0 343 503 (HENKEL) 29 November 1989 see page 6, line 25 - line 30	1-8
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 95, no. 5, Columbus, Ohio, US; abstract no. 82812, see abstract & JP, A, 8 147 497 (MITSUBISHI PETROCHEMICAL) 30 April 1981	1,2
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Special categories of cited documents: **</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"Δ" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
2 June 1992 (02.06.92)	12 June 1992 (12.06.92)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
EUROPEAN PATENT OFFICE		

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9200289  
SA 56034

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.  
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 02/06/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0254208	27-01-88	DE-A- 3773781	21-11-91
		JP-A- 63035697	16-02-88
		US-A- 4780237	25-10-88
EP-A-0018482	12-11-80	DE-A- 2918047	11-12-80
		US-A- 4303544	01-12-81
EP-A-0343503	29-11-89	DE-A- 3818062	07-12-89
		WO-A- 8911525	30-11-89
		EP-A- 0415988	13-03-91
		JP-T- 3504613	09-10-91
JP-A-8147497		None	

<b>I. KLASSEFIZIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS</b> (bei mehreren Klassifikationsymbolen sind alle anzugeben) <sup>6</sup>		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Kl. 5 C11D1/825; C11D1/722		
<b>II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE</b>		
Recherchiertes Mindestprüfstoff <sup>7</sup>		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	C11D	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>8</sup>		
<b>III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN</b> <sup>9</sup>		
Art. <sup>9</sup>	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>
Y	EP,A,0 254 208 (HENKEL) 27. Januar 1988 siehe Ansprüche	1-8
Y	EP,A,0 018 482 (HULS AG) 12. November 1980 siehe Ansprüche 1,10	1-8
Y	EP,A,0 343 503 (HENKEL) 29. November 1989 siehe Seite 6, Zeile 25 - Zeile 30	1-8
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 95, no. 5, Columbus, Ohio, US; abstract no. 82812, siehe Zusammenfassung & JP,A,8 147 497 (MITSUBISHI PETROCHEMICAL) 30. April 1981	1,2
<p><sup>10</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie angeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden.</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
<b>IV. BESCHEINIGUNG</b>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Abschließendes Datum des internationalen Recherchenberichts	
02. JUNI 1992	12.06.92	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	
EUROPAISCHES PATENTAMT	GRITTERN A.G. <i>A.P. 6/</i>	



**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9200289  
SA 56034

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

02/06/92

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0254208	27-01-88	DE-A- 3773781	21-11-91
		JP-A- 63035697	16-02-88
		US-A- 4780237	25-10-88
EP-A-0018482	12-11-80	DE-A- 2918047	11-12-80
		US-A- 4303544	01-12-81
EP-A-0343503	29-11-89	DE-A- 3818062	07-12-89
		WO-A- 8911525	30-11-89
		EP-A- 0415988	13-03-91
		JP-T- 3504613	09-10-91
JP-A-8147497		Keine	

EPO FORM P0673

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82